

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **55-012143**

(43)Date of publication of application : **28.01.1980**

(51)Int.CI.

C09K 11/46

// **G03C 1/92**

H01J 61/44

(21)Application number : **53-084742**

(71)Applicant : **DAINIPPON TORYO CO**

LTD

FUJI PHOTO FILM CO

LTD

(22)Date of filing :

12.07.1978

(72)Inventor :

**KODERA NOBORU
EGUCHI SHUSAKU
MIYAHARA JUNJI
MATSUMOTO SEIJI
KATO HISATOYO**

(54) FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an alkaline earth fluoride halide fluorescent material having improved fluorescent emission by the excitation with UV-light, X-ray, etc., especially remarkably improved fluorescent intensity by extinction, compared with a conventional Eu⁺⁺-activated Ba fluoride halide fluorescent material.

CONSTITUTION: An alkaline earth metal fluoride halide fluorescent material of formula (Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)FX:aEu²⁺ (X is Br an d/or Cl; x,y, and a satisfy the following formulas; 0<x+y≤0.6, xy≠0, 10⁻⁶≤a≤5×10⁻²).

USE: A storage-type radiographic image converter, a low-pressure mercury lamp emitting near-UV light, a high-sensitive radiographic intensifying screen.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-12143

⑫ Int. Cl. ³ C 09 K 11/46 // G 03 C 1/92 H 01 J 61/44	識別記号	府内整理番号 7003-4H 6791-2H 6722-5C	⑬ 公開 昭和55年(1980)1月28日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	------	---	---

(全 7 頁)

⑭ 融光体	南足柄市中沼210番地富士写真 フィルム株式会社内
⑮ 特 願 昭53-84742	⑯ 発明者 加藤久豊
⑰ 出 願 昭53(1978)7月12日	南足柄市中沼210番地富士写真 フィルム株式会社内
⑱ 発明者 小寺昇 小田原市中町1-1-1-905	⑲ 出願人 大日本塗料株式会社 大阪市此花区西九条六丁目1番 124号
⑳ 発明者 江口周作 小田原市飯泉220-1	⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地
㉑ 発明者 宮原謙二 南足柄市中沼210番地富士写真 フィルム株式会社内	㉒ 代理 人 弁理士 柳田征史 外1名
㉓ 発明者 松本誠二	

明細書

1 発明の名称 融光体

2 特許請求の範囲

(1) 組成式が

$$(Ba_{1-x-y} Mg_x Ca_y)FX: \alpha Eu^{2+}$$

(但し X は Ba および Ca の中の少なくとも
1つであり、 x 、 y および α はそれぞれ
 $0 < x + y \leq 0.6$ 、 $xy \neq 0$ および
 $10^{-6} \leq \alpha \leq 5 \times 10^{-2}$ なる条件を満たす数である。)

で表わされるアルカリ土類弗化ハロゲン化物融光体。

(2) 前記組成式の x 、 y および α がそれぞれ
 $0.1 \leq x + y \leq 0.5$ および $10^{-5} \leq \alpha \leq 10^{-2}$ なる条件を満たす故であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ土類弗化ハロゲン化物融光体。

3 発明の詳細な説明

本発明は2価のユーロピウムで付活したアルカリ土類金属の弗化ハロゲン化物融光体に関するものである。

従来、アルカリ土類弗化ハロゲン化物融光体としては2価のユーロピウムで付活した弗化ハロゲン化バリウム融光体 ($BaFX:Eu^{2+}$) がよく知られている。この融光体は X 線、紫外線、電子線等で励起すると 390nm 付近に発光スペクトル分布のピークをもつた近紫外発光を示し、 X 線に対する吸収効率も高いところから特に X 線増感紙用の融光体として実用に供されている。更に本発明者等の実験によれば、上記融光体は X 線、紫外線、電子線等を吸収した後、 $500\text{~}800\text{nm}$ の長波長可視光および赤外線のいずれか一方または両方の照射を受けると近紫外発光を呈し(以下、この現象を「輝尽」とよぶ)、例えばこの融光体を用いた融光体層に被写体を透過した X 線を吸収せしめ、その後長波長可視光および

赤外線の一方またはその両方を照射することによつて螢光体が蓄積した放射線エネルギーを螢光として放出させ、それを検出することによつて被写体の放射線像を得る蓄積型放射線変換器としても利用できることがわかつてゐるがこのような放射線像変換器として使用するにあたつては人が被写体となる場合が多いので、被写体の被曝観量をできるだけ軽減させる必要から、それに用いる螢光体としてはより発光効率の高い螢光体が望まれている。

本発明はこのような要望に鑑みてなされたものであり、特に放射線を吸収した時の輝尽特性にすぐれた螢光体を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために2価金剛弗化ハロゲン化物螢光体の母体組成に関する種々検討した結果、2価ユーロピウムで付活した弗化ハロゲン化ペリウム螢光体($BaFX:Eu^{2+}$)において母体構成成分の1つであるペリウムの一部をマグネシウムとカル

シウムで置換することによつて得られる螢光体の輝尽による発光強度が著しく増強されると共に紫外線、X線、電子線等で励起した時も高効率の近紫外発光を呈することを見出し、本発明に到つた。

本発明の螢光体は、その組成式が

$$(Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)FX:Eu^{2+}$$

(但し、XはBrおよびClの中の少なくとも1つであり、x、yおよびaはそれぞれ0 < x + y ≤ 0.6、xy ≠ 0 および 10^-6 ≤ a ≤ 5 × 10^-2 なる条件を満たす数である。)

で表わされるものであり、発光強度の点から上記組成式のより好み範囲はそれぞれ 0.01 ≤ x + y ≤ 0.5 および 10^-6 ≤ a ≤ 10^-2 である。これらの螢光体はX線、紫外線、電子線等を照射後、500～800nmの長波長可視光および赤外線の少なくとも一方で励起すると強い輝尽による発光を示すと共に紫外線、X線等で励起すると2価のユーロピウム付活弗化ハロゲン化ペリウム螢光体上

りも強い発光を呈する。

上記組成式で表わされる本発明の螢光体は以下に述べる製造方法で製造される。先ず螢光体原料としては

- ① 弗化ペリウム(BaF_2)、弗化マグネシウム(MgF_2)および弗化カルシウム(CaF_2)の中の少なくとも1つ
- ② ハロゲン化ペリウム(BaX_2)、ハロゲン化マグネシウム(MgX_2)およびハロゲン化カルシウム(CaX_2)の中の少なくとも1つ(但しXはBrまたはCl)。
- ③ 塩化ユーロピウム($EuCl_3$)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、弗化ユーロピウム(EuF_3)、硫酸ユーロピウム($Eu_2(SO_4)_3$)などのユーロピウム化合物

が用いられ、場合によつては更に一般式 NH_4X' (但しX'はF、BrまたはCl)で表わされるハロゲン化アンモニウムを使用してもよい。上記原料を化学量論的($Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y$) $FX:Eu^{2+}$ (但しXはBrおよびClの中の少な

くとも1つであり、x、yおよびaはそれぞれ 0 < x + y ≤ 0.6、0 < xy および 10^-6 ≤ a ≤ 5 × 10^-2 なる条件を満たす数である。以下同様である。)なる混合組成式となるように評量し、ポールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合する。ただし、ハロゲン化アンモニウム(NH_4X')を螢光体原料の1つとして用いる場合は上記化学量論量以上の過剰のハロゲン(X')が原料混合物中に存在する場合もあるが、焼成の過程で、これら過剰のハロゲン(X')は NH_4X' として反応系外へ散逸するので、原料混合物中に螢光体母体結晶の陽イオン成分となるアルカリ土類金属元素(Ba、MgおよびCa)の量が上記化学量論量含まれていれば良い。次に上記原料混合物をアルミナルツボ、石英ポート等の耐熱性容器に詰めて高温電気炉に入れ、例えば2%の水素を含む窒素ガス界囲気や炭素界囲気等の還元性界囲気中で焼成を行なう。焼成温度は600～1000°Cであれば良いが、好みし

くは700~950°Cで行なうのがよい。焼成時間は原料の充填量、焼成温度等によつても異なるが、1ないし10時間が適当である。なお、上記の焼成条件で一度焼成した後、一担炉外に取出し、粉碎してから同一条件で再焼成を行なえば得られる螢光体の発光強度を更に高めることができる。最後の焼成処理を終えた焼成物は粉碎後、洗浄、乾燥、ふるい分け等の螢光体製造において一般的に採用されている各種操作を行なつて本発明の螢光体を得る。ただし本発明のアルカリ土類化ハロゲン化物螢光体は温水で分解し易いので、これらの洗浄には冷水(15°C以下)、あるいはアセトン、酢酸エチル、エチルアルコール等の有機溶剤で行なうのが望ましい。

このようにして製造された本発明のアルカリ土類化ハロゲン化物螢光体は2価ユーロピウム付活化化ハロゲン化バリウム螢光体に比べて、紫外線、X線等による励起に対してもより強い発光を示し、特に輝尽による発光強

度が著しい。

第1図は本発明の螢光体の1つである $(Ba_{0.7}Mg_{0.15}Ca_{0.15})FB\tau:0.001Eu^{2+}$ 螢光体を254nmの紫外線で励起した時の発光スペクトル分布を示したもので、およそ390nmに発光スペクトル分布のピークをもつた近紫外発光を示す。なお、X線や電子線で励起した場合、および輝尽による発光のスペクトルもこれとほぼ同様であつた。また本発明の螢光体組成が前記組成式の範囲内で変化してもその発光スペクトルはほとんど変化しないことが確認された。

第2図は、本発明の螢光体の1つである $(Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)FB\tau:0.001Eu^{2+}$ 螢光体に120KV_pのX線を照射した後、分光器(日立分光光度計MPP-2A型)にセットされたキセノンランプからの光を回折格子で分光し、スリット幅4.0nmのスリットを通して得た630nmの光を照射して輝尽を起こさせた時の螢光体の発光(輝尽)強度と、螢光

体母体構成成分の1つであるバリウムの一部を置換したマグネシウムの置換量(x 値)およびカルシウムの置換量(y 値)の総量

$((x+y) \text{ 値})$ との関係を示したもので曲線aはマグネシウムの量(x 値)とカルシウムの量(y 値)との比(x/y)が3/7の場合、曲線bは(x/y)比が1/1の場合、曲線cは(x/y)比が7/3の場合をそれぞれ示す。第2図から明らかなようにバリウムの一部をマグネシウムとカルシウムで置換することによつて輝尽による発光強度が著しく増強されその置換総量($(x+y) \text{ 値}$)がおよそ0.3の時発光強度は最大となるが、置換総量が0.6以上になると発光強度は逆に著しく低下し、好ましくない。またここでバリウムの一部を置換して添加されるマグネシウムとカルシウムの夫々の量の比(x/y)はほぼ1付近が最も好ましく、マグネシウムまたはカルシウムのいづれが多くなつても発光強度は低下する。

第3図は同じく本発明の螢光体の1つである $(Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)FB\tau:0.001Eu^{2+}$ 螢光体を254nmの紫外線で励起した時の発光強度と、螢光体母体構成成分の1つであるバリウムの一部を置換したマグネシウムとカルシウムの総量($(x+y) \text{ 値}$)との関係を示したもので、添加されたマグネシウムとカルシウムの量の比(x/y)が1/1の場合について示してある。第3図から明らかなようにバリウムの一部をマグネシウムとカルシウムで置換することによつて紫外線励起による発光強度も増強され、その置換総量($(x+y) \text{ 値}$)がおよそ0.3の時、発光強度は最大となり、活性化バリウムの螢光体のそれの約2倍となるが、置換総量が0.7を越えると発光強度は著しく低下して好ましくない。なお図には示していないがX線で励起した時の発光強度も第3図とほぼ同様の傾向を示すことが確認された。

第2図および第3図には本発明の螢光体の

1つである2価のユーロピウム付活アルカリ土類弗化臭化物螢光体 ($Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y$) $BaBr:Eu^{2+}$ を例として示したが母体構成成分の1つであるハロゲン元素として少なくとも塩素 (Cl) を含むアルカリ土類弗化ハロゲン化物螢光体においても、同様に弗化ハロゲン化バリウム螢光体の母体構成成分の1つであるバリウムをマグネシウムとカルシウムで置換することによつて輝尽強度および紫外線、X線等で励起した時の発光強度を増強させうることが確認された。このように、得られる螢光体の発光強度に着目すると2価ユーロピウム付活弗化ハロゲン化バリウム螢光体 ($BaFX:Eu^{2+}$) においては、バリウムの一部を例え少量であつてもマグネシウムとカルシウムで置換することが望ましくマグネシウムとカルシウムによる置換総量 ($(x+y)$ 値) は、 $0 < x+y \leq 0.6$ の範囲にあることが好ましいが、 $0.1 \leq x+y \leq 0.5$ の範囲にあればより好ましい。また本発明の2価のユーロ

ピウム付活アルカリ土類弗化ハロゲン化物螢光体において付活剤であるユーロピウムの量 (α 値) は 10^{-6} グラム原子以下だと得られる螢光体の発光強度が著しく弱く、逆に 5×10^{-8} グラム原子以上であつても発光強度はやはり著しく低下するところから $10^{-6} \leq \alpha \leq 5 \times 10^{-8}$ の範囲にあることが好ましいが、 $10^{-5} \leq \alpha \leq 10^{-2}$ の範囲にあればより好ましい。

以上述べたように本発明の2価ユーロピウム付活弗化ハロゲン化物螢光体はX線を吸収した後、 $500 \sim 800 nm$ の長波長可視光および赤外線の一方または両方で励起されると強い輝尽による発光を示すので輝尽現象を利用した蓄積型放射線像変換器として利用できる外、紫外線、X線等で励起した時も高効率の発光を示すところから近紫外線を発する低圧水銀灯のランプとして、あるいは高感度X線増感紙としても利用できるなどその工業的利用価値は大きい。

次に実施例をもつて本発明を説明する。

実施例1

弗化バリウム (BaF_2)	0.7モル	122.7g
弗化マグネシウム (MgF_2)	0.15モル	9.3g
弗化カルシウム (CaF_2)	0.15モル	11.7g
臭化アンモニウム (NH_4Br)	1.0モル	97.9g
硫酸ユーロピウム (Eu_2O_3)	0.0005モル	0.18g

上記原料をポールミルによって充分混合した。得られた混合物を石英ルツボに詰めて高温電気炉に入れ2つの水素を含む窒素雰囲気中で 850°C の温度で2時間焼成した。焼成後炉外に取出して冷却し、錠にかけて粒径をそろえた。このようにして得られた ($Ba_{0.7}Mg_{0.15}Ca_{0.15}$) $FBr:0.001Eu^{2+}$ 螢光体は $120KV_p$ のX線を照射した後分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た $630 nm$ の光で励起して輝尽を起させた時の発光強度は同一条件で測定した時、公知の $BaPBr:0.001Eu^{2+}$ 螢光体のそれのおよそ6倍であつた。またこの螢光体を

$254 nm$ の紫外線で励起した時の発光強度は $BaFBr:0.001Eu^{2+}$ 融光体のおよそ2倍であった。

実施例2

弗化バリウム (BaF_2)	0.7モル	122.7g
弗化マグネシウム (MgF_2)	0.15モル	9.3g
弗化カルシウム (CaF_2)	0.15モル	11.7g
臭化アンモニウム (NH_4Cl)	1.0モル	50.5g
硫酸ユーロピウム [$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$]	0.0005モル	0.37g

上記原料をポールミルで十分混合し、石英ルツボに詰めて炭素雰囲気中で焼成する他は実施例1と同様にして製造した。このようにして得られた ($Ba_{0.7}Mg_{0.15}Ca_{0.15}$) $FCl:0.001Eu^{2+}$ 融光体は $120KV_p$ のX線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た $630 nm$ の光で励起して輝尽を起させた時の発光強度は同一条件で測定した時、従来公知の $BaPCl:0.001Eu^{2+}$ 融光体のそれのおよそ5.5倍であつた。またこの融光体を $254 nm$ の紫外線で

励起した時の発光強度は $BaFC\ell: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体のおよそ 2 倍であつた。

実施例 3

弗化バリウム (BaF_2)	0.35モル	61.49
臭化バリウム ($BaBr_2$)	0.35モル	104.09
弗化マグネシウム (MgF_2)	0.075モル	4.79
臭化マグネシウム ($MgBr_2$)	0.075モル	13.89
弗化カルシウム (CaF_2)	0.075モル	5.99
臭化カルシウム ($CaBr_2 \cdot 6H_2O$)	0.075モル	23.19
酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)	0.0005モル	0.189

上記原料をポールミルで十分に混合した後、石英ルツボに詰めて 750°C で焼成する他は実施例 2 と同様の方法で製造した。このようにして得られた $(Ba_{0.7}Mg_{0.15}Ca_{0.15})FB\tau: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体は $120KV_p$ の X 線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た 630nm の光で励起して輝尽を起させた時の発光強度は同一条件で測定した時、従来公知の $BaFB\tau: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体のそれのおよそ

5 倍であつた。またこの融光体を 254nm の紫外線で励起した時の発光強度が $BaFB\tau: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体のそれのおよそ 1.8 倍であつた。

実施例 4

臭化バリウム ($BaBr_2$)	0.5モル	148.69
弗化マグネシウム (MgF_2)	0.25モル	15.59
弗化カルシウム (CaF_2)	0.25モル	19.59
弗化ユーロピウム (EuF_3)	0.003	0.639

上記原料をポールミルで十分に混合した後、アルミナルツボに詰めて実施例 1 と同様にして製造した。このようにして得られた $(Ba_{0.5}Mg_{0.15}Ca_{0.15})FB\tau: 0.003 Eu^{2+}$ 融光体は $120KV_p$ の X 線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た 630nm の光で励起して輝尽を起させた時の発光強度が同一条件で測定した時、従来公知の $BaFB\tau: 0.003 Eu^{2+}$ 融光体のそれのおよそ 3 倍であつた。またこの融光体を 254nm の紫外線で励起した時の発

光強度は $BaFB\tau: 0.003 Eu^{2+}$ 融光体のそれのおよそ 1.5 倍であつた。

実施例 5

臭化バリウム ($BaBr_2$)	0.35モル	104.09
弗化バリウム (BaF_2)	0.35モル	61.49
弗化マグネシウム (MgF_2)	0.15モル	9.39
塩化カルシウム ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)	0.15モル	16.69
酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)	0.001モル	0.369
上記原料をポールミルで十分混合した後石英ルツボに詰めて実施例 1 と同様にして製造した。このようにして得られた $(Ba_{0.7}Mg_{0.15}Ca_{0.15})FB\tau: 0.002 Eu^{2+}$ 融光体は、 $120KV_p$ の X 線を照射した後、分光器にセットされたキセノンランプから発する光を回折格子で分光して得た 630nm の光で励起して輝尽を起させた時の発光強度が、同一条件で測定した時、従来公知の $BaFB\tau: 0.002 Eu^{2+}$ 融光体のそれのおよそ 4.8 倍であつた。またこの融光体を 254nm の紫外線で励起した時の発光強度が $BaFB\tau: 0.002 Eu^{2+}$ 融光体のそれ		

のおよそ 1.8 倍であつた。

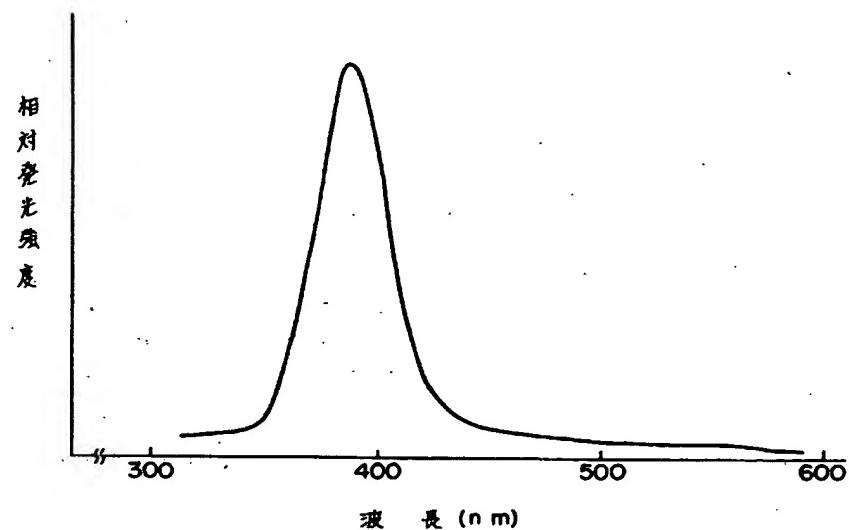
4 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の $(Ba_{0.7}Mg_{0.15}Ca_{0.15})FB\tau: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体を 254nm の紫外線で励起した時の発光スペクトルである。

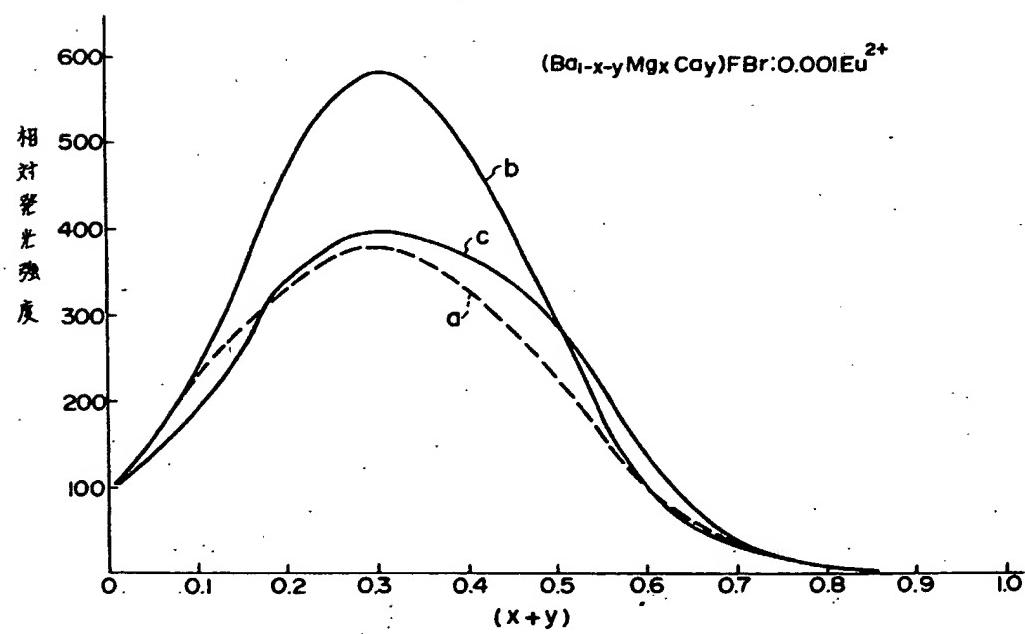
第 2 図は本発明の $(Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)FB\tau: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体におけるマグネシウムとカルシウムの総量 [($x+y$) 値] と、X 線照射後、630nm の光で励起した時の輝尽強度との関係を示すもので曲線 a は融光体中のマグネシウムとカルシウムの添加量の比 (x/y) が $3/7$ の場合、曲線 b は (x/y) 比が $1/1$ の場合、曲線 c は (x/y) 比が $7/3$ の場合を夫々示す。

第 3 図は本発明の $(Ba_{1-x-y}Mg_xCa_y)FB\tau: 0.001 Eu^{2+}$ 融光体におけるマグネシウムとカルシウムの総量 [($x+y$) 値] と、この融光体を 254nm の紫外線で励起した時の発光強度との関係を示すものである。

第一図



第二図



第 3 図

